

# STMを用いたカーボンナノチューブの電子状態の研究

著者	古橋 匡幸
号	50
学位授与番号	2333
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/39392">http://hdl.handle.net/10097/39392</a>

氏名・(本籍)	ふる はし まさ ゆき 古 橋 匡 幸
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第2333号
学位授与年月日	平成19年3月27日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)化学専攻
学位論文題目	STMを用いたカーボンナノチューブの電子状態の研究
論文審査委員	(主査) 教授 米田 忠 弘 教授 大野 公 一, 福村 裕 史

## 論 文 目 次

1. Introduction
  - 1.1 History
  - 1.2 Singular points in carbon nanotube
2. Electronic Structure of Carbon Nanotubes
  - 2.1 Geometrical structure of a single-wall carbon nanotube
  - 2.2 Tight binding calculation of two-dimensional graphite0
  - 2.3 Tight binding calculation of nanotube
3. Experimental Setup
  - 3.1 Scanning tunneling microscopy
  - 3.2 Preparation of STM sample
  - 3.3 Preparation of gold thin film
4. Observation of Superlattice Structure at Carbon Nanotube End
  - 4.1 Result of scanning tunneling microscopy
  - 4.2 Molecular orbital calculations
  - 4.3 Discussion
  - 4.4 Conclusion
5. Localized State at Nanotube End
  - 5.1 Result of scanning tunneling microscopy
  - 5.2 Discussion
  - 5.3 Conclusion
6. Summary
- Appendix
  - A.1 Theory of tight binding calculation
  - A.2 Procedure for tight binding calculation of graphite
- References
- Acknowledgement

# 論文内容要旨

## 1. 序論

カーボンナノチューブは発見以来、その一次元導体としての性質から将来の電子デバイスの材料としてさまざまな研究が行われてきた。ナノチューブは理想的には無限の長さをもつものとして扱われるが、実際には有限の長さを持ち結晶欠陥が存在する。このような特異点では周期性が失われるため、電子構造が変化しバルク部分とは異なる性質が現れる。また、電子波の反射や局在化した準位が現れることも報告されている。しかし、これらについてはナノチューブ軸に沿った一次元的な挙動しか議論されていない。本研究ではカーボンナノチューブ終端を走査トンネル顕微鏡（STM）で観測し、電子状態（または波動関数）の二次元的な挙動を理解することを目的としている。

## 2. カーボンナノチューブの電子状態

カーボンナノチューブの幾何構造はグラファイトシートを円筒状に巻いたものに等しく、巻き方を定義するカイラルベクトルにより一意的に決定される。ナノチューブのバンド構造は、グラファイトのバンド構造を元に強束縛近似計算で求めることができる。グラファイトは逆格子空間であらゆる波数ベクトルをとることができるが、ナノチューブでは円周方向の周期的境界条件により許容される波数ベクトルが制限される。この境界条件はカイラルベクトル（またはナノチューブ）ごとに異なるため、エネルギー分散関係も個々のナノチューブごとに異なる結果が得られる。ナノチューブの状態密度曲線の特徴は、ファンホーベ特異点による鋭いピークが現れることである。また、ナノチューブのブリルアンゾーン内にグラファイトの K 点が含まれる場合、金属的な導電性を持ち、K 点を通らない場合フェミル準位にバンドギャップが現れることも特徴である。

## 3. 実験

STM 像の取得には JSTM-4500XT（JEOL 製）を用い、試料を液体窒素温度に冷却し超高真空下で測定を行った。測定試料には単層カーボンナノチューブを吸着させた金薄膜を用いた。金薄膜は、劈開したマイカ上に100nm 程度真空蒸着したもので、ナノチューブを付着させる前にアルゴンスパッタとアニールで清浄表面を作成した。清浄化後は原子的に平坦であり、特徴的な herringbone 構造が現れることを確認した。ナノチューブは超音波洗浄機を用いて 1, 2 - ジクロロエタン中に拡散させ、大気中で金基板に滴下後、窒素で乾燥させた。すぐに真空槽に入れて、220℃で1時間加熱して溶媒を除去したものを測定試料とした。

## 4. カーボンナノチューブ終端における超格子構造の観測

Armchair 型に近い幾何構造を持つ半導体型ナノチューブの終端部で STM 像を取得したところ、特徴的な二次元パターンが得られた。このパターンは二種類のラインの組み合わせからなっており、その周期はグラファイトの格子定数の三倍であった。分子軌道計算との比較から、STM 像に現れたパターンは、ナノチューブの最低非占有軌道と同様の電子分布を持つことがわかった。同様に、zigzag 型に近いナノチューブについても STM で測定したところ、前記のナノチューブとは異なるパターンが得られた。一方で、分子軌道計算の結果は STM 像を再現するものであった。このようなパターンが得られた理由は、ナノチューブのキャップ部分で電子波の反射が起こり、入射波と反射波が干渉を起こしたためと考えられる。もう一つの理由としては、キャップとナノチューブの接合によりバンドエネルギーが変化し、トンネル電流に寄与する軌道の数に変化していることも考えられる。

## 5. カーボンナノチューブ終端に局在化した状態

カーボンナノチューブ終端において、バルク部分には見られない局在化した準位が観測された。この準位のエネルギーで局所状態密度を二次元的に図示したところ、キャップ近傍で縞模様が現れた。この

パターンの周期が理論的に予測される模様のもとはほぼ一致したことから、キャップ近傍で電子波が弱く変調されていることが示唆される。また、他のナノチューブではキャップ上で状態密度が大きくなっており、この部分に準位が局在化していることがわかった。

## 6. まとめ

本研究では、カーボンナノチューブ先端の電子構造の変化を、STM を用いて二次元的に観測した。終端部分においてバルク部分とは異なるパターンの STM 像が得られ、分子軌道計算との比較を行ったところ、最低非占有軌道とほぼ同じ電子分布が STM 像に現れていることがわかった。これは電子波が反射し、入射波と干渉していることを示唆している。また、二次元的に局所状態密度を図示することにより、ナノチューブ先端に局在化した状態を図示することに成功した。

## 論文審査の結果の要旨

研究内容は電子デバイスへの応用が期待されているカーボンナノチューブ（CNT）の原子レベルでの像観察と電子状態測定を行ったものである。具体的には半導体型CNTの先端部における超格子構造を走査トンネル顕微鏡（STM）で観測し、その構造が現れる原因を電子波の反射であることを明らかにして、分子軌道計算と比較することにより先端付近での電子状態とくに量子力学的な電子の干渉が及ぼす影響について調べたものである。

STM像の取得には試料を液体窒素温度に冷却し超高真空中で測定を行っているものである。測定試料には単層CNTを吸着させたAu(111)薄膜を用いている。STM像の解析のために分子軌道計算を行っているが、分子軌道計算にはMOPAC2000をもちい半経験的手法であるPM3法を用いて分子軌道を求めている。

実験結果においては過去の他の同様の報告例と比較しても水準の高い分解能を有した像を得ており、とくにCNT先端の高分解能像というのはあまり報告が無い。先端で新奇な超格子構造が観察されており、炭素原子位置の関係を解析するために炭素骨格と対応して解釈がなされているが、楕円が線上に並んだもの、もう一つは前者の線間を縫うように走るジグザグ線の興味深い構造が示されている。これらの構造は分子軌道計算により最低非占有順位（LUMO）あるいは最高占有順位（HOMO）とよく整合することが示され、CNT先端部で電子が干渉して通常は観測されないBloch状態が可視化されたことが理論付けられた。

以上の研究では、競争が激しい分野の水準から見ても高いものを有し、博士論文として十分なレベルに達していると考ええる。また、実験の理解には理論計算がどうしても必要な状況になっているが、分子計算についても必要な知識を得ている。

これらの点を総合して、本人は今後自立して研究活動を行うのに必要な高度な研究能力と学識を有することが明らかになったと判断でき、古橋匡幸提出の論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。